

厦门大学学位论文原创性声明

学校编码: 10384

分类号: _____ 密级 _____

学 号: B200234006

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

A/O MBR 组合工艺处理染料废水的降解特性研究

Study on degradation characteristic of Dyeing Wastewater by a

Combined Anaerobic-aerobic Membrane Bioreactor Process

洪 俊 明

指导教师姓名: 洪华生 教授

专 业 名 称: 环境科学与工程

论文提交日期: 2005 年 9 月

论文答辩时间: 2005 年 10 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____ 陈杰榕

评阅人: _____ 陈杰榕

_____ 董声雄

_____ 彭永臻

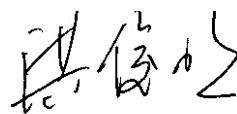
_____ 郑天凌

2005 年 10 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文,是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果,均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人(签名):



年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

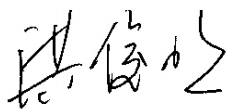
本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密 (), 在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密 (☒)

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名:



日期: 05 年 9 月 23 日

导师签名:

日期: 年 月 日

摘 要

本文采用自行设计的 A/O MBR 实验装置处理模拟印染废水, 研究其对生物难降解型偶氮染料、蒽醌染料、酞菁染料模拟印染废水的降解特性; 在不同进水染料浓度、pH 等条件下系统考察厌氧与好氧污泥对 COD、色度的去除特性, 同时对 MBR 的膜污染特性以及膜清洗方法进行初步研究。

自行设计 A/O MBR 实验装置, 改良了控制系统。装置采用上流式厌氧柱和厌氧槽, 浸没式膜生物反应器作为主要处理工序。控制系统采用由继电器、液位控制器等元件所构成自动控制装置, 监控 A/O 膜生物反应器组合工艺的运行状态, 将 MBR 的进水、出水、液控、曝气和反冲洗 5 个系统进行联动控制和时间控制。经过长时间的运转证明, 可实现膜生物反应器的连续、稳定和无人运行。

A/O MBR 组合工艺对偶氮染料、蒽醌染料、酞菁染料三种活性染料废水的脱色能力顺序为: 偶氮类>酞菁类>蒽醌类。系统对三种活性染料模拟废水的 COD 去除效果均较好, 去除率达到 90% 以上, 而且不同染料对 COD 去除率的影响不大。其中厌氧处理段对染料的降解能力顺序为: 偶氮染料>蒽醌染料~酞菁染料; 偶氮染料主要在厌氧过程降解, 酞菁染料的降解则主要是发生在好氧过程, 在厌氧和好氧条件下污泥对蒽醌染料的脱色主要是生物吸附作用。因此实际工程设计中, 可根据所处理的染料的结构选择处理工艺, 提高处理工艺的经济性。

由于分散染料的水溶性较差, 系统在厌氧条件下的脱色主要是靠吸附作用以及初级降解作用, 在好氧 MBR 主要是对染料和活性污泥的浓缩作用进一步降解。A/O MBR 工艺对分散深蓝 S-3BG 印染废水的降解特性研究表明: 进水 pH 值和染料浓度对总脱色率影响不大, 由于好氧膜生物反应器的膜片对染料的截留作用明显, 出水的脱色率超过 95%, COD 去除率超过 90%。因此, 采用 A/O 法处理分散染料废水, 进水 pH 值在 4.0~10.0 的范围内, 无需调节进水的 pH 值。

通过对分散染料废水处理中膜污染过程的数学回归, 发现沉积过滤模型可以很好地反应膜污染过程, 从而得出分散染料在膜片表面沉积而形成致密的染料凝胶层是膜污染的主要原因。反冲洗法作为有效的膜污染物理清洗方法, 但是再重新运行后, A/O MBR 工艺的膜污染作用发展较快, 因此物理清洗方法并

无法彻底清洗膜片中的污染物。在实验过程中发现，化学清洗法中，酸洗法对膜出水流量恢复的效果最差，采用碱洗和先碱后酸洗法的膜通流恢复水平差不多，但是碱洗对膜出水水质会造成影响。因此，先碱后酸洗是 A/O MBR 组合工艺中是最有效的膜清洗方法。

关键词：A/O MBR；染料；降解特性

Abstract

The biodegradation behaviors of synthetic dyeing wastewater, containing azo, anthraquinone and phthalocyanine, were investigated by using an anaerobic/aerobic membrane bioreactor (A/O MBR). The experiments were carried out at different dye concentrations and pH values respectively. Furthermore, the fouling behaviors and cleaning methods of membrane were also investigated.

The A/O MBR system and an improved automatic control system were developed. The A/O MBR system consists of up-flow anaerobic column, anaerobic vessel and aerobic membrane bioreactor (MBR). The control system includes time relay, water level meter and electricity components, which used to monitor and control the steady-state operation. The influent, effluent, water level control, aeration, backwashing were linked to systematically control the operation and control time interval. After a long period of operation, it showed that this automatic control system had high stability in continuously controlling the parameters such as reaction volume and flux of membrane.

The rank of decolorization rates in A/O MBR for dyeing wastewater experiment were: azo > phthalocyanine > anthraquinone. The COD removal rate of A/O MBR system was over 90% for the three types of dying wastewater. The rank of decolorization rates of three types of reactive dyes in anaerobic process were: azo > phthalocyanine \approx anthraquinone. Our experiments showed that anaerobic process play an important role in degradation of azo dye, and the aerobic process play in degradation of phthalocyanine dye. Adsorption dominated in the process of the decolorization of anthraquinone dye by sludge at the anaerobic and aerobic. Therefore, when designing the practice dyeing wastewater treatment, we suggested the treatment technologies should be selected according to the different type dyes to improve the benefit/cost.

Due to the poor solubility of disperse dye, the degradation is mainly dependent on adsorption and primary degradation during anaerobic oprocess. Due to the high

holdback of membrane, the disperse dye and active sludge were concentrated in aerobic vessel, and the high degradation efficiency (over 95%) and the high COD removal efficiency (over 90%) was obtained. Null effect of various pH values and dye concentrations of influent was observed on decolorization rate.

The simulation of fouling behavior of membrane indicated that the sediment filtration model was satisfied to explain the fouling process. So membrane surface deposition of dye form the compact gelatinous layer was mainly attributable to membrane fouling in MBR vessel, and backwashing would be an effective membrane cleaning method. However, the further experiments showed backwash could not completely clean the MBR. The backwashed membrane appeared to foul again easily. In the chemical membrane cleaning method, the acid clean way was the worst methods. There was not different between the alkaline cleaning and the alkaline following acid cleaning. However, the alkaline cleaning method could lead to the decrease of quality in effluent. The alkaline following acid cleaning was the best choice in the chemical membrane cleaning methods.

Keywords: A/O MBR (anaerobic/aerobic membrane bioreactor); dye; degradation characteristic.

目录

厦门大学学位论文原创性声明	I
厦门大学学位论文著作权使用声明	II
摘 要	III
Abstract	V
目 录	VII
第 1 章 绪论	1
1.1 印染废水处理的研究进展	2
1.2 膜生物反应器 (MBR) 的研究进展	9
1.3 MBR 处理印染废水的应用	21
1.4 研究的内容与意义	24
第 2 章 实验装置与分析方法	25
2.1 实验装置及操作方法	25
2.2 分析方法	34
2.3 分析仪器	35
第 3 章 MBR 处理偶氮活性染料 KN-B 废水的降解特性	37
3.1 好氧 MBR 处理偶氮染料 KN-B 废水	38
3.2 A/O MBR 处理偶氮染料 KN-B 废水	44
3.3 结论	58
第 4 章 A/O MBR 处理蒽醌活性染料 KN-R 废水的降解特性	60
4.1 实验装置及操作方法	61
4.2 结果与讨论	63
4.3 结论	79
第 5 章 A/O MBR 处理酞菁活性染料 KN-G 废水的降解特性	81
5.1 实验装置及操作方法	82
5.2 结果与讨论	84
5.3 结论	91
第 6 章 偶氮、蒽醌、酞菁结构三种活性染料的降解特性比较	92

6.1 降解特性比较	92
6.2 结论	96
第 7 章 A/O MBR 处理偶氮分散染料废水的降解特性.....	98
7.1 实验装置及操作方法	99
7.2 结果与讨论	101
7.3 结论	108
第 8 章 A/O MBR 处理分散染料膜污染及清洗的研究.....	110
8.1 实验装置及操作方法	111
8.2 分散染料废水的膜污染过程	112
8.3 膜清洗方法及效果	118
8.4 结论	125
第 9 章 论文总结	126
9.1 总结	126
9.2 创新点	129
9.3 研究展望	130
参考文献	132
博士期间发表的论文	143
致谢	145

Index

Abstract	V
Index.....	VII
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Review of Dyeing Wastewater Treatment	2
1.2 Review of Membrane Bioreactor (MBR)	9
1.3 Dyeing Wastewater Treated by MBR	21
1.4 Thesis Introduction	24
Chapter 2 Experiment Equipment and Analytical Method.....	25
2.1 Experiment Equipment and Operation	25
2.2 Analytical Methods.....	34
2.3 Analytical Apparatus.....	35
Chapter 3 Degradation Characteristic of Azo Reactive Dye (KN-B) Wastewater by MBR.....	37
3.1 Azo Reactive Dye (KN-B) Wastewater Treated by Aerobic MBR	38
3.2 Azo Reactive Dye (KN-B) Wastewater Treated by A/O MBR	44
3.3 Conclusions	58
Chapter 4 Degradation Characteristic of Anthraquinone Reactive Dye (KN-R) Wastewater by A/O MBR.....	60
4.1 Experiment Equipment and Operation	61
4.2 Results and Discussion	63
4.3 Conclusions	79
Chapter 5 Degradation Characteristic of Phthalocyanine Reactive Dye (KN-G) Wastewater by A/O MBR.....	81
5.1 Experiment Equipment and Operation	82
5.2 Results and Discussion	84
5.3 Conclusions	91
Chapter 6 Comparision of Degradation Characteristic of Azo, Anthraquinone, Phthalocyanine Dyes Wastewater by A/O MBR	92

6.1 Comparison of Degradation Characteristic	92
6.2 Conclusions	96
Chapter 7 Degradation Characteristic of Azo Disperse Dye (S-3BG) Wastewater in A/O MBR.....	98
7.1 Experiment Equipment and Operation	99
7.2 Results and Discussion	101
7.3 Conclusions	108
Chapter 8 Study on Membrane Fouling and Cleaning of Disperse Dye Wastewater by A/O MBR.....	110
8.1 Experiment Equipment and Operation	111
8.2 Membrane Fouling process.....	112
8.3 Membrane Cleaning methods	118
8.4 Conclusions	125
Chapter 9 Conclusions.....	126
9.1 Conclusions	126
9.2 Innovations	129
9.3 Future Research	130
References.....	132
Acknowledgement.....	145

第1章 绪论

染料工业和印染行业的含染料废水是最难处理的工业废水之一，这是因为染料是一种化学结构复杂的化合物，它含有人工合成的复杂的芳香烃分子结构，很难被除去。目前商业染料种类约有10万种，每年染料的总产量为40多万t，我国年产量已达 1.5×10^5 t，这其中大约有10%~15%的染料会直接随废水排入环境当中，这种现象在我国更为严重（徐文东等，2000）。印染废水具有水量大、有机污染物含量高、色度深、碱性大、水质变化大等特点，属难处理的工业废水（梁威等，2004）。染料具有高度的稳定性，难被生物降解，在环境中可以存留很长时间，染料的颜色是造成染料废水高色度的原因，从而它们产生视觉污染，使水体透明度下降，其残存的染料组分即使浓度很低，废水中的染料也能吸收光线，降低水体透明度，不利于水生植物的光合作用，会减少水生动物的食饵，染料废水在降解过程中消耗水中的溶解氧，对水生动物的生长不利（刘梅红，2001）。并且许多染料是由一些致癌物质（例如苯胺及其他芳环物质）合成，因此染料废水必须进行处理。

纺织业作为福建省四大类出口商品之一，在福建省国民经济中占有举足轻重的地位。目前福建全省20000多家纺织企业组成了化纤、棉纺织、印染、针织、产业用纺织品、服装等门类齐全的纺织工业体系，其中50%以上的企业产品均出口。福建的纺织工业虽然起步较晚，但经过十几年的发展，已形成了化纤、棉纺织、印染、针织、产业用纺织、家用纺织品、服装、纺织机械等门类齐全的纺织工业体系。厦门海沧、杏林，泉州晋江、石狮、南安，福州长乐等地，已成为福建重要的纺织服装生产基地。目前，晋江市拥有纺织服装企业三千多家，从业人数超二十五万人，年实现行业产值近三百亿元人民币，占该市工业产值的百分之三十五，出口创汇近七亿美元。就纺织产业的规模而言，福建仅次于江苏和浙江，列全国第三，成为名副其实的纺织大省。

印染废水是纺织工业生产过程中所产生的废水。由于所加工的纤维原料、产品的品种、加工工艺和加工方式不同，废水的组成和性质变化很大。印染加工的四个工序都要排出废水，预处理阶段（包括烧毛、退浆、煮炼、漂白、丝

光等工序)要排出退浆废水、煮炼废水、漂白废水和丝光废水,染色工序排出染色废水,印花工序排出印花废水和皂液废水,整理工序则排出整理废水。印染废水是以上各类废水的混合废水,或除漂白废水以外的综合废水。尤其以染整和印花废水污染最为严重。

印染废水的水质随采用的纤维种类和加工工艺的不同而异,污染物组分差异很大。一般印染废水的 pH 值为 6~10, COD_{Cr} 为 400~1000mg/L, BOD_5 为 100~400mg/L, SS 为 100~200mg/L, 色度为 100~400 倍。但当印染工艺及采用的纤维种类和加工工艺变化后,废水水质将有较大变化。印染废水的主要成分见表 1-1。

表 1—1 各种印染废水的主要成分(张统等, 2000)

印染厂所用染料	废水中主要污染成分
直接染料	染料、元明粉、食盐、纯碱、表面活性剂
活性染料	染料、烧碱、磷酸钠、小苏打、元明粉、尿素
酸性染料	染料、元明粉、硫酸铵、醋酸、硫酸、表面活性剂
硫化染料	染料、硫化碱、纯碱、元明粉
分散染料	染料、各种载体、保险粉、表面活性剂

1.1 印染废水处理的研究进展

1.1.1 研究进展

目前常用的印染废水处理方法主要有物理化学法、化学法以及生物处理法三大类。物理化学方法比较有效,但存在处理费用高、难处理的污泥等问题。印染废水处理中,目前国内外仍以生物法为主。由于微生物繁殖速率快,适应性强,利用其进行废水处理,成本低廉,因此,许多学者致力于分离选育对染料有较高降解活性的菌株。目前已证实多种偶氮、三芳基甲烷、蒽醌等结构类型的染料均可被微生物降解。本章主要介绍近年来采用生物法处理印染废水方面的研究成果。

1 传统生物处理技术

生物法处理印染废水中，以活性污泥法最为普遍,这是因为活性污泥法具有可分解大量有机物、能去除部分色素、可调节pH值、运转效率高且费用低等优点，但对色度的去除往往不够理想，因此发展组合式生物处理技术是目前印染废水的常用方法。

Ilgi Karapinar Kapdan (2002) 等在活性污泥单元对模拟的 Blue G 活性染料废水进行研究，结果表明在添加白腐真菌的活性污泥法中，添加木灰作为吸附剂，在染料质量浓度为 200mg/L、吸附剂质量浓度为 150mg/L，活性污泥泥龄为 20 天的条件下，最大脱色率为 82%。

厌氧处理法能够把难降解的大分子有机物分解成小分子有机物，现在采用不同措施改善此工艺，取得了一定成果。李亚新 (1995) 等设计的厌氧生物滤池试验取得了较好效果，可使 COD 去除率为 70.0%~86.6%，色度去除率为 60%~84%，且出水水质稳定。刘建荣等 (1996) 在厌氧流化床中投加高效脱色菌，采用聚集-交联固定法把高效脱色菌固定于活性污泥上，并在反应器中添加磁粉，使之产生稳恒弱磁场，从而对微生物产生正磁效应，用以处理模拟染料废水。在水力停留时间 (HRT) 仅为 3h 的情况下，可使 COD 去除率达 44%~49%，色度去除率在 90%以上。厌氧-好氧工艺系统中的厌氧反应器的 HRT 仅为 4~12h，只发生水解酸化作用。难降解染料分子及其助剂在厌氧菌的作用下水解、酸化而分解成小分子有机物，然后被好氧微生物分解成无机小分子物质。

在印染废水处理中，厌氧-好氧工艺具有的这种独特降解机理引起国内的广泛关注，并得到了深入的研究和应用。杨虹等 (1998) 比较了厌氧预处理—好氧联用工艺和单独好氧工艺在处理染料废水的特点，发现染料脱色主要发生在厌氧阶段，而且 BOD 与 COD 之比从 0.15 提高到 0.37，色度处理结果表明，厌氧预处理增加了好氧阶段的可生化性。Tan N. C. G 等 (1999) 等在实验室中对 4-苯基偶氮苯酚 (4-PAP) 和媒染黄 10 (MY10) 两种偶氮染料的模拟废水处理进行了研究，结果表明：在厌氧-好氧状态下，厌氧颗粒污泥分解的芳香胺化合物，好氧污泥也可以完全降解偶氮染料。戚新 (1997) 根据高浓度印染废水水质特点，开发了气浮—厌氧—好氧处理工艺，并应用于规模为 500m³/d 的印染废水处理工程中，厌氧 HRT 为 20h，兼氧好氧 HRT 为 14h，COD 进水质量浓度为

2883mg/L, COD 总去除率为 92.2%。娄金生等对染料废水的处理过程中, 采用了厌氧—好氧处理工艺取得良好效果, COD 总去除率大于 90%, 脱色率大于 95%。

2 微生物强化处理技术

应用白腐真菌对染料废水脱色的研究很多, 已知的真菌脱色作用主要是由于3种酶的存在: 木质素过氧化氢酶 (Lignin Peroxidase), 锰过氧化氢酶 (Manganese Peroxidase) 以及漆酶 (Laccase)。在其降解染料中研究最多的是 *Phanerochaete Chrysosporium*, 该菌的降解作用主要是依靠一些由细胞分泌排入水体的含亚铁血红素的过氧化酶——木质素过氧化酶 (LiP) 和锰过氧化酶 (MnP), 以及一个能将水中的 O_2 转化为 H_2O_2 的酶系统 (管筱武等, 1998)。其中LiP只有在环境中含有较少的氮源时才会起作用。研究还发现, 该酶对偶氮染料、三芳基甲烷染料、杂环染料和络合染料都有很好的降解效果 (88%以上)。Itoh等 (1996) 发现在pH值为7.0、温度为24℃、摇床转速为120rpm、振荡培养14d的条件下, 真菌 *Coriolus versicolor* 可完全降解1, 4-二羟基蒽醌 (PV12, 浓度为100 μ mol/L)。

目前, 研究最多的白腐菌有黄孢原毛平革菌 (*Phanerochaete Chrysosporium*)、彩绒革盖菌 (*Coriolus hisutus*)、变色栓菌 (*Trametes versicolor*)、射脉菌 (*Phlebia radiata*)、凤尾菇 (*Pleurotus pulmonanus*)、朱红密孔菌 (*Pycnoporus cinnabarinus*) 和 *Rhizotonia praticola* 等。这些菌多数都属担子菌亚门 (*Basidiomycotina*) 无隔担子菌亚纲 (*Holobasidiomycetidae*)、无褶菌目 (*Aphyclophorales*) 多孔菌科 (*Polyporaceae*)。我国对白腐菌的研究起步较晚, 而且大多只是在对菌种的品系筛选、培养条件等方面的研究。

对于细菌脱色, Itoh等 (1993) 筛选出的菌株 *Bacillus Subtilis* (枯草杆菌) 可以以 5.0×10^{-5} mol/L的染料为惟一碳源生长。在温度为37℃、pH值为7.0摇床培养时, 几乎能使1, 4-二羟基蒽醌、1-氨基-4-羟基蒽醌 (DR15)、1-氨基-4-甲基蒽醌 (DO11) 3种染料完全脱色。Walker等 (2000) 研究了3株不同细菌 (*Bacillus gordonae*、*Bacillus benzeovorans* 和 *Pseudomonas putida*) 对酸性蒽醌染料TB4R的生物降解和生物吸附作用, 发现细菌对染料降解作用占主要地位, 而19%的染料

脱色是TB4R自微生物上的生物吸附作用。还根据Michaelis-Menten动力学方程,同时考虑到吸附因素并对反应速率常数加以校正,对TB4R在一个周期(24h)内的脱色过程做出了精确的动力学模拟。

3 固定化微生物技术

固定化微生物技术是将微生物通过一定的技术手段(如利用载体材料、包埋物质或合理控制水力条件等)使微生物固着生长,有利于提高生物反应器内微生物的数量,利于反应后的固、液分离及高浓度有机物或难以生物降解物质的去除,提高系统的处理能力和适应性。微生物固定化技术能够使对应于污水成分(难分解物质、富营养化物质等)的特定微生物在反应器内保持高浓度,从而在对难分解物质进行处理时,可以节约场地,使设施小型化。

李浩然等(2002)采用深海锰结核作生物固定化载体处理染料废水,当HRT为100h时,脱色率达到90%,COD去除率为80%。吴国庆等(1994)采用吸附法及聚集-交联固定化紫色非硫光合细菌混合菌株(PSB)处理印染废水及含酚废水,在光照厌氧条件下,聚集-交联PSB固定化细胞经解毒活化后,酶活性增高,脱氢醇活力比自然细胞高1.0~1.5倍,脱色速度增快30%。黄惠莉等(2000)研究以活性炭、纤维挂条为载体的固定脱色菌处理废水的工艺条件表明,活性炭为固定载体的脱色率可达85%。此方法比无菌体等量活性炭处理废水的有效寿命长,以纤维挂条为载体固定脱色菌,以相同接种量无载体的游离菌液处理废水作对比,经一定时间培养,处理相同体积废水,达到同样排放标准。但该法的处理时间少于游离菌液的处理时间。赵大传等(2004)采用一个串联柱状反应器装置,用核桃壳颗粒作载体,进行了固定化优势菌处理人工配制印染废水的运行研究,并对实际水样进行了测试,结果表明,出水COD质量浓度<160mg/L,去除率为94.5%,色度<5倍,脱色率为99.2%。以聚乙烯醇固定混合脱色菌,都取得了较好的脱色效果。

1.1.2. 厦门东洲纺织有限公司印染废水处理概况

厦门市东洲纺织有限公司主要从事棉纱染色和织造,年产6000t染色纱和5400t成品布,使用的染料主要有活性染料、分散染料。废水主要产生于棉纱印

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库